

L12 ANSWER 12 OF 16 HCAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 1989:24865 HCAPLUS  
DOCUMENT NUMBER: 110:24865  
TITLE: Thermoplastic polycarbonate compositions with good  
weld and impact strength  
INVENTOR(S): Mori, Kyoza; Kobayashi, Yasuo; Watanabe, Masaharu  
PATENT ASSIGNEE(S): Daicel Chemical Industries, Ltd., Japan  
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DOCUMENT TYPE: Patent  
LANGUAGE: Japanese  
INT. PATENT CLASSIF.:  
MAIN: C08L069-00  
SECONDARY: C08L055-02  
INDEX: C08L069-00, C08L055-02, C08L063-00  
CLASSIFICATION: 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
Section cross-reference(s): 38  
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 63099261	A2	19880430	JP 1986-244149	19861016
JP 2519907	B2	19960731		

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1986-244149 19861016

ABSTRACT:

Title compns., useful for helmets and automobile parts, contain polycarbonates 40-85, ABS resins 10-50, and caprolactone-modified epoxy resins 3-15%. A mixt. of Iupilon S-3000 52, DP-10 (ABS resin) 43, and Placel G-402 (epoxy resin modified by 20% caprolactone) 5 parts gave injection moldings having weld strength 430 kg/cm<sup>2</sup> and falling-wt. impact strength 320 kg.cm, vs. 390 and 300, resp., without Placel G-402.

L37 ANSWER 2 OF 25 HCAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN

AN 2002:384430 HCAPLUS

DN 136:387163

TI Thermosetting epoxy resin adhesive composition for multilayered electric circuit board and adhesive film made from the same

IN Kawade, Koichiro; Ishii, Eibi; Shimada, Hiroshi

PA 3M Innovative Properties Co., USA

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2002146319	A2	20020522	JP 2000-345067	20001113 <--
PRAI	JP 2000-345067		20001113		

AB The compn. comprises a caprolactone-modified epoxy resin, a curing agent, and a phenoxy resin. Thus, a compn. was made from a mixt. of Pheno Tohto YP 50S 50, DER 332 30,

Placcel G 402 20, and dicyandiamide 2.91 parts.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146319

(P2002-146319A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ド* (参考)
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	4 J 0 0 4
7/00		7/00	4 J 0 4 0
7/02		7/02	Z 5 E 3 4 6
171/12		171/12	
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	S
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-345067 (P2000-345067)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント ポール, スリーエム センター
(22) 出願日	平成12年11月13日 (2000. 11. 13)	(72) 発明者	川手 恒一郎 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友 スリーエム株式会社内
		(72) 発明者	石井 栄美 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友 スリーエム株式会社内
		(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稔 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性接着剤及びそれを用いた接着剤フィルム

(57) 【要約】

【課題】 熱硬化前は仮接着性を、熱硬化後は優れた耐熱性を示す非イオン性の熱硬化性接着剤及びそれを用いた接着剤フィルムを提供すること。

【解決手段】 カプロラクトン変性エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と、該エポキシ樹脂に対する硬化剤と、フェノキシ樹脂と、を含んで成る熱硬化性接着剤において上記カプロラクトン変性エポキシ樹脂の含有量が5～80重量%であり、フェノキシ樹脂の含有量が80～5重量%である熱硬化性接着剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カプロラクトン変性エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と、

該エポキシ樹脂に対する硬化剤と、

フェノキシ樹脂と、

を含んで成る熱硬化性接着剤において、

該カプロラクトン変性エポキシ樹脂の含有量が5～80重量%であり、フェノキシ樹脂の含有量が80～5重量%である熱硬化性接着剤。

【請求項2】 請求項1に記載の熱硬化性接着剤で成る接着剤層を有する接着剤フィルム。

【請求項3】 請求項1に記載の熱硬化性接着剤で成る接着剤層と、該接着剤層の上に設けられた導電層とを有する導電層付き接着剤フィルム。

【請求項4】 請求項1に記載の熱硬化性接着剤で成る接着剤層と、該接着剤層の上に設けられた第二熱硬化性接着剤層とを有する二層型接着剤フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱硬化性接着剤及びそれを有する接着剤フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ノート型パーソナルコンピュータ、携帯電話又はデジタルビデオカメラのような電気・電子製品は、小型化、軽量化のため、多層配線板のような電子材料を使用することが多い。典型的な多層配線板はビルドアップ基板である。

【0003】図1は、ビルドアップ基板の構造を概略的に示す断面図である。ビルドアップ基板10は、ガラスエポキシ多層プリント配線板のような従来のプリント基板からなるベース基板11（以下、「内層回路」とも言う。）上に、絶縁層12と配線層13を交互に形成した外層回路14を設けたものである。

【0004】絶縁層12と配線層13は、特開平7-202418号公報及び特開平7-202426号公報に開示されているように、樹脂付き銅箔と一般に呼ばれる銅箔付き接着剤フィルムを使用して形成されることがある。

【0005】銅箔付き接着剤フィルムは、通常、熱硬化性接着剤層を介してベース基板11に積層される。そして、熱硬化性接着剤層は絶縁層12を形成し、例えばサブトラクティブ法によって当該熱硬化性接着剤層上に部分的に残存している銅箔で配線層13を形成する。

【0006】典型的な銅箔付き接着剤フィルムは、25～40 $\mu$ mの厚さをもった銅箔と、この銅箔上に50～80 $\mu$ mの厚さで設けられた熱硬化性接着剤層とを備えている。銅箔付き接着剤フィルムは銅箔に熱硬化性接着剤を層状に接着させて形成される。

【0007】しかしながら、一般にエポキシ樹脂系の熱硬化性接着剤は、硬化前は低粘度で凝集力が低く、接着

作用を示さない。従って、加熱しないで（硬化前のA-ステージのまま）熱硬化性接着剤を銅箔の表面に設けると、得られる熱硬化性接着剤層は銅箔に対する接着強度やそれ自体の強度が不十分となる。

【0008】他方、銅箔の表面に設ける際に熱硬化性接着剤を加熱硬化させると（B-ステージ）、得られる熱硬化性接着剤層は強固になるが、その熔融粘度も上昇する。従って、銅箔付き接着剤フィルムを接着剤フィルムとして使用する際には、非加熱条件下における仮接着性に劣り、高温高压条件で圧着する処理が必要となる。その結果、接着作業が煩雑となり、エネルギー効率も悪くなる。

【0009】一般に、銅箔付き接着剤フィルムの製造は、熱硬化性接着剤層の強度と熔融粘度とのバランスをとるため、銅箔及び層状に成形した熱硬化性接着剤をラミネートロール等を使用して適度に加熱圧着して行われている。しかしながら、かかる製造方法では、温度、加熱時間、及び圧力を適切に制御することが困難である。

【0010】加熱しなくても単に貼り合わせるだけで仮接着するタイプの接着剤も提案されている。典型的な仮接着性の接着剤は、ホットメルト接着剤と感圧接着剤である。しかし、これら接着剤は、一般に、半田に対する耐熱性に乏しく上述の電子材料へ適用することは好ましくない。

【0011】更に、熱硬化前に仮接着性を示す熱硬化性接着剤も知られている（T. Ashida, M. Ochi, K. Handa and J. Adhesion Sci. Technol., 12, 749 (1988)）。しかしながら、この接着剤は、イオン成分を含むイオノマーのコア/シェル微粒子をエポキシ樹脂中に分散したイオン性接着剤である。このようなイオン性接着剤は親水性を有し、その結果、導体回路間の銅イオンのマイグレーションを促進し易く、絶縁層を形成するには信頼性に乏しい。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、熱硬化前は仮接着性を、熱硬化後は優れた耐熱性を示す非イオン性の熱硬化性接着剤及びそれを有する接着剤フィルムを提供することを目的とする。

【0013】

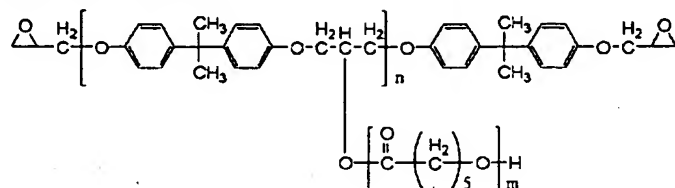
【課題を解決するための手段】本発明は、カプロラクトン変性エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂と、該エポキシ樹脂に対する硬化剤と、フェノキシ樹脂とを含んで成る熱硬化性接着剤において、上記カプロラクトン変性エポキシ樹脂の含有量が5～80重量%であり、フェノキシ樹脂の含有量が80～5重量%である熱硬化性接着剤を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0014】

【発明の実施の形態】エポキシ樹脂は、一般に、加温又は常温条件で硬化剤と反応して、三次元網目構造をもつ

た硬化物を形成することができる。この場合、エポキシ樹脂の硬化物は強度、耐熱性（特に半田耐熱性）及び絶縁性等に優れ、内層回路と接着してビルドアップ基板を形成する用途に適する。

【0015】本発明の熱硬化性接着剤に含まれるエポキシ樹脂は、カプロラクトン変性エポキシ樹脂を含む必要がある。カプロラクトン変性エポキシ樹脂とは、エビビ



【式中、m及びnは正の整数である。】をいう。

【0017】カプロラクトン変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は200～5000、好ましくは1000～3000とする。このエポキシ当量が200未満であると熱硬化性接着剤の仮接着性が低下し、5000を越えると耐熱性が低下する。

【0018】カプロラクトン変性エポキシ樹脂として、市販のものを用いてもよい。市販のカプロラクトン変性エポキシ樹脂の例には、ダイセル化学工業社製の「プラクセルG402」、「同GL61」、「同GL62」、「同G101」、「同G102」及び「同403X」等が挙げられる。

【0019】カプロラクトン変性エポキシ樹脂は弾性率が低く凝集力が高いという特徴を有しており、それを含んだエポキシ樹脂は硬化前のA-ステージのままで粘着剤と同様に、仮接着性を示すことができる。

【0020】その結果、この熱硬化性接着剤は、加熱しなくても銅箔と効果的に密着して銅箔を支持することができ、上記銅箔付き接着剤フィルムの大量生産に非常に有利である。また、層状に成形した場合でも熱硬化性接着剤の流れ出しによる膜厚変化が少なくなる。

【0021】更に、熱硬化性接着剤で成る接着剤層を有する接着剤フィルムにおいて、熱硬化性接着剤がA-ステージであると、熱硬化性接着剤層の溶融粘度が低くなる。その結果、熱硬化性接着剤層は内層回路の表面や配線層の段差（例えば凹凸）を気泡無く埋め込むことができる。

【0022】また、硬化前のエポキシ樹脂はメチルエチルケトンのような有機溶剤に可溶性である。その結果、熱硬化性接着剤がA-ステージであると溶剤でエッチングすることにより、熱硬化性接着剤層の一部を除去して、外層回路の層間電氣的接続に必要なビア又はビアホールを容易に設けることができるようになる。

【0023】本発明の熱硬化性接着剤に含まれるカプロラクトン変性エポキシ樹脂の量は、5～80重量%、好ましくは20～40重量%とする。カプロラクトン変性エポキシ樹脂の含有量が5重量%未満であると接着剤層

スタイアの各種エポキシ樹脂の2級水酸基をカプロラクトンと反応させて末端1級水酸基を付与したものをいう。カプロラクトンとしては、通常はε-カプロラクトンが用いられる。カプロラクトン変性エポキシ樹脂は、例えば以下に示す構造を有する。

【0016】

【化1】

の凝集性及び粘着力が低下し、80重量%を越えると耐熱性が低下する。

【0024】本発明の熱硬化性接着剤は、本発明の目的と効果を損なわない限り、上記カプロラクトン変性エポキシ樹脂以外に、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フルオレンエポキシ樹脂、グリシジルアミン樹脂、脂肪族エポキシ、臭素化エポキシ又はフッ素化エポキシのような慣用されているエポキシ樹脂を含むことができる。

【0025】特に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂又はフルオレンエポキシ樹脂は後述のフェノキシ樹脂と非常に優れた相溶性を有し、好ましく使用できる。

【0026】かかる慣用のエポキシ樹脂の含有量は、通常は50重量%まで、好ましくは40重量%までとする。慣用のエポキシ樹脂の含有量が50重量%を越えると接着剤層の凝集力が低下する。

【0027】本発明の熱硬化性接着剤には、エポキシ樹脂に対する硬化剤も含まれる。そのことにより加温又は常温でエポキシ樹脂と反応して熱硬化性接着剤を熱硬化させることができる。

【0028】硬化剤の種類は特に限定されない。例えばアミン硬化剤、酸無水物、ジシアンアミド、イミダゾール、カチオン重合触媒、ヒドラジン化合物等の硬化剤が利用可能である。特に、ジシアンアミドは室温（30℃）での熱的安定性を有する観点から望ましい。

【0029】通常、硬化剤は、0.1～30重量%だけこの組成物に含まれている。硬化剤の量が約0.1重量%未満であると硬化不足となる傾向にあり、一方、約30重量%を越えると熱硬化後の特性を損ねる傾向にあるからである。好適には、硬化剤の量は0.5～10重量%である。

【0030】本発明の熱硬化性接着剤には、更にフェノキシ樹脂も含まれる。フェノキシ樹脂とは、ビスフェノールAなどのジフェノールとエピクロロヒドリンとから誘導される鎖状のポリ（ヒドロキシエーテル）をいう。

これは、熱可塑性樹脂であり、前述のエポキシ樹脂と似た構造を有して比較的相溶し易い。

【0031】フェノキシ樹脂の分子量は重量平均で一般に2,000~2,000,000、好ましくは10,000~200,000とする。数平均では一般に1,000~1,000,000、好ましくは5,000~100,000となる。

【0032】フェノキシ樹脂としては、市販のものを用いてもよい。市販のフェノキシ樹脂の例には、東都化成社製の「YP50S」、「YP55」、巴工業から市販されている「PAPHENTM」シリーズ、「PKHMTM-30」、「PKHCTM」、「PKHCTM」、「PKHHTM」及び「PKFETM」等が挙げられる。

【0033】フェノキシ樹脂は、熱硬化性接着剤に80~5重量%、好ましくは40~20重量%の量で含まれる。フェノキシ樹脂の量が5重量%を下回ると熱硬化性接着剤をフィルム状に成形することが困難となり、80重量%を上回ると熱硬化性接着剤の仮接着性が低下する。

【0034】このように、本発明の熱硬化性接着剤は上述のイオン性接着剤と異なり、イオン成分を含むアイオノマーのコア/シェル微粒子を分散していない。その結果、本発明の熱硬化性接着剤は親水性を有さず、導体回路間の銅イオンのマイグレーションを防止して、電気的接続信頼性に優れた絶縁層を形成する。

【0035】この他にも、本発明の熱硬化性接着剤には、電子部品用接着剤に通常用いられる成分や添加剤を含有させてよい。例えば、本発明の熱硬化性接着剤には導電性粒子を分散させてもよい。このような場合、熱硬化性接着剤は接地材料や電磁干渉(Electro Magnetic Interference: EMI)対策材料として使用可能となる。

【0036】本発明の熱硬化性接着剤は、層状に成形して接着剤フィルムとして使用することができる。この成形は、一般には、熱硬化性接着剤を有機溶媒に溶解して得た溶液を支持体上にコーティングし、乾燥する方法で行なう。コーティングはナイフコーティング法、ロールコーティング法、及びダイコーティング法等により行えばよい。熱硬化性接着剤の層の厚さは一般に1~50 $\mu$ m、好ましくは5~30 $\mu$ mとする。但し、熱硬化性接着剤の層の厚さが50 $\mu$ mを超える場合は、ラミネーション法によって接着剤フィルムを調製する。

【0037】その際、支持体としては、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム、及びアラミドフィルム等が用いられる。又、支持体はs u s、アルミニウム、銅のような金属のフィルムでもよい。支持体は表面を剥離処理したものをを用いてもよい。コーティングに用いる有機溶媒としては、メチルエチルケトン、低級アルコール(例えば、メタノール、エタノール)、トルエン、酢酸エチル、及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0038】図2は、本発明の導電層付き接着剤フィル

ムを概略的に示した断面図である。図示の導電層付き接着剤フィルム3は、本発明の熱硬化性接着剤で成る接着剤層1と、該接着剤層の上に設けられた導電層2(例えば、銅箔)とを有する。

【0039】銅箔付き接着剤フィルムは、例えば、つぎに述べる一慣用技法にしたがって作製することができる。

【0040】まず、本発明の熱硬化性接着剤を調製した後、これを支持体(例えばポリイミドフィルム)上にコーティングして熱硬化性接着剤層を形成する。それから、熱硬化性接着剤層に銅箔を貼り合わせて銅箔付き接着剤フィルムを得る。この貼り合わせは、例えば、熱ラミネーション法により行なう。

【0041】銅箔付き接着剤フィルムの作製は、ロール状の支持体を解いて、その表面上に熱硬化性接着剤層を形成し、これにロールから供給される銅箔を貼り合わせ、積層体として巻き上げるという連続工程により行なうことができる。

【0042】また、この製造工程の間に、ハーフエッチングにより1 $\mu$ m程度まで銅箔を薄化することができる。一般に、配線パターンの精度は銅箔が薄いほど向上し、また、銅箔が薄いほど外層回路のビア形成に要するエネルギーも低減する。

【0043】従って、この方法は扱いにくく高価な極薄の銅箔を使用せずに一般に市販されている比較的安価な銅箔を用いて、極薄の銅箔付き接着剤フィルムを容易に製造できる点で非常に有効である。

【0044】つぎに、上述の銅箔付き接着剤フィルムを用いたビルドアップ基板の製造方法について説明する。この銅箔付き接着剤フィルムは、例えばサブトラクティブ法を用いてビルドアップ基板を製造するのに有用である。

【0045】図3は、特に、絶縁基板に導体回路を備えた両面基板からなるベース基板から、サブトラクティブ法によってビルドアップ基板を製造する工程を模式的に示す断面図である。

【0046】まず、ベース基板11を用意する(図3(a)参照)。つぎに、ベース基板の両側には銅箔付き接着剤フィルム3を積層する(図3(b)参照)。ここで、銅箔付き接着剤フィルムは、熱硬化性接着剤層1を硬化させないで(Aステージのまま)使用する。このとき、熱硬化性接着剤層1はその仮接着性に基づき、ベース基板の表面に固定される。すなわち、銅箔付き接着剤フィルムの積層には、熱圧着工程は不要である。その結果、電力等のようなエネルギーの消費の削減が可能となる。

【0047】また、この熱硬化性接着剤層の熔融粘度は低く、大きな圧力を印加しなくても、ベース基板の表面や導体回路の段差を平滑化することができる。このことはビルドアップ基板の生産性の向上につながると考えら

れる。

【0048】つぎに、銅箔2の一部をハーフエッチングにより除去する。それから、銅箔の残部をマスクとして、露出した熱硬化性接着剤層を、レーザー及び溶剤によるエッチングをもって除去してビア4を形成する(図3(c)参照)。

【0049】つぎに、デスミア工程(図示せず)を経て、メッキにより銅箔とベース基板の導体回路とを電氣的に接続する(図3(d)参照)。

【0050】それから、銅箔の残部は、不要部分をエッチングにより除去することにより所望のパターンに形成された配線層をもった外層回路を得ることができる(図3(e)参照)。

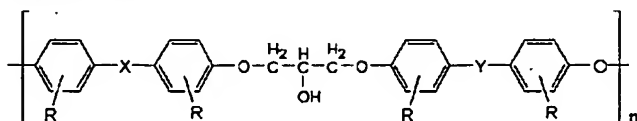
【0051】また、必要に応じて、図3(b)から図3(e)までの工程を繰り返して、外層回路の多層化を図ることができる。このとき、高温高圧を印加しなくても

(短時間加えてもよい。)銅箔付き接着剤フィルム同士が固定される。その結果、外層回路の多層化を効率的に行うことができるようになる(図3(f)参照)。

【0052】また、本発明の接着剤フィルムの他の実施形態として、本発明の熱硬化性接着剤で成る接着剤層の上に第二熱硬化性接着剤層を設けて二層型接着剤フィルムを提供してもよい。この第二熱硬化性接着剤層を形成するのに用いる第二熱硬化性接着剤は、本発明の熱硬化性接着剤よりも熱硬化後の絶縁特性に優れていることが好ましい。

【0053】第二熱硬化性接着剤として用いるのに好ましい熱硬化性樹脂組成物の例は、例えば、特願平11-326815号に記載されている。この熱硬化性樹脂組成物は、式

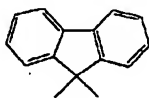
【0054】  
【化2】



【0055】【式中、XはC(R)<sub>2</sub>であり、Rはそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1〜3のアルキル基であり、Yは式

【0056】

【化3】



【0057】で示される構造のフルオレン骨格含有基であり、nは10より大きな整数である。】で示される構造のポリヒドロキシエーテル、エポキシ樹脂、及びエポキシ樹脂に対する硬化剤を含んで成る熱硬化性接着剤組成物である。エポキシ樹脂及び硬化剤は慣用のものを用いることができる。

【0058】二層型接着剤フィルムは、まず第二熱硬化性接着剤を層状に成形し、これを本発明の接着剤フィルムと貼り合わせて製造することができる。第二熱硬化性接着剤を層状に成形は、本発明の熱硬化性接着剤の成形方法と同様に行なえばよい。第二熱硬化性接着剤層の厚さは通常1〜100μm、好ましくは5〜50μmとする。第二熱硬化性接着剤層と本発明の接着剤フィルムとの貼り合せは、例えば、熱ラミネーション法により行なう。

【0059】二層型接着剤フィルムを用いると、高い流動性を備えた本発明の熱硬化性接着剤層を内層回路に埋め込んで内層回路を平滑化しながら、外層回路の絶縁特性は第二熱硬化性接着剤層により強化することができる。

【0060】二層型接着剤フィルムは、例えばアディテ

ィブ法を用いてビルドアップ基板を製造する際に有用である。アディティブ法は、熱硬化性接着剤フィルムからなる絶縁材料を用いてレーザービアにより多層回路を形成する方法である。

【0061】このアディティブ法で用いる接着剤フィルムでは、内層回路の埋め込み時における高い流動性、及び熱硬化後の優れた絶縁特性(高ガラス転移点(Tg)、低誘電率、難燃性、応力緩和性、及び優れたEMI(Electronic Magnetic Interference)特性)を両立することが必要である。

【0062】上述したように、本発明の熱硬化性接着剤層は熔融粘度が低いので、内層回路の埋め込み時における回路間を埋める熱硬化性樹脂の流動性に優れる。その結果、二層型接着剤フィルムは、熔融粘度が低く容易に回路を埋め込むことができ、仮圧着性があるので短時間でプレスした後に、オープン内でポストキュアすることも可能である。また、本発明の熱硬化性接着剤層の上に設けられた第二熱硬化性接着剤層は熱硬化後の絶縁特性に優れている。

【0063】その結果、熱プレス条件を過酷にすることなく、回路間に埋め込まれた本発明の熱硬化性接着剤の上を高Tgや低誘電率率といった特性に優れた第二熱硬化性接着剤層がカバーして、ビアによる接続信頼性を保証することができる。更に、各層の厚さを適当に配分することで、埋め込み性に優れ、流れ出しによる膜厚変化が少なく、絶縁材料としての特性にも優れた性能を発揮することが可能となる。

【0064】

【実施例】以下、本発明を実施例にしたがって説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。実施例に

において、「部」は重量基準である。

#### 【0065】接着剤フィルムの作製

表1にしたがい、11,800の数平均分子量をもったフェノキシ樹脂（東都化成、YP50S）、1340のエポキシ当量をもったポリカプロラクトン変性エポキシ樹脂（ダイセル化学工業、G402）、174のエポキシ当量をもったエポキシ樹脂（ダウ・ケミカル日本、DER332）及びジシアンジアミド（DICY）の硬化剤を所定量配合して、実施例1～4の熱硬化性接着剤を調製した。これらの熱硬化型接着剤組成物をメチルエチルケトンとメタノールの混合溶媒に溶かしコーティング

溶液を得た。

【0066】また、前述のフェノキシ樹脂（東都化成、YP50S）及びエポキシ樹脂（ダウ・ケミカル日本、DER332）の代わりに、9,760の数平均分子量をもったフェノキシ樹脂（東都化成、YP55）と180のエポキシ当量をもったエポキシ樹脂（東都化成、YD128）を使用した以外は上記と同様にして実施例5の熱硬化性接着剤及びコーティング溶液を調製した。

【0067】

【表1】

	YP60S	DER332	G402	DICY	
実施例1	50部	30部	20部	2.91部	
実施例2	40部	30部	30部	2.91部	
実施例3	40部	30部	20部	2.91部	PolyA=6
実施例4	30部	30部	40部	2.91部	
	YP65	YD128	G402	DICY	
実施例5	50部	30部	20部	2.0部	

フェノキシ樹脂： YP50S、東都化成、数平均分子量11,800

YP55、東都化成、数平均分子量9,760

エポキシ樹脂： DER332、ダウ・ケミカル日本株式会社、エポキシ当量1

74

YD128、東都化成、エポキシ当量180

PCL-エポキシ： G402、ダイセル化学工業株式会社、エポキシ当量1350

DICY： ジシアンジアミド

PolyA： n-butylacrylate/phenoxyacrylate=50/50共重合体

【0068】つぎに、実施例1～5の各コーティング溶液を厚さ25μmのPETフィルムの一面に所定量塗布した後100℃で20分間乾燥させて30μmの厚さをもった接着剤層を形成し、接着剤フィルムを得た。フィルムの性状を表2に示す。

【0069】

【表2】

	フィルム性状
実施例1	柔らかくて丈夫
実施例2	柔らかくて丈夫
実施例3	柔らかくて丈夫
実施例4	柔らかくて丈夫
実施例5	柔らかくてやや脆い

【0070】また、実施例1及び2については、25μ

mの厚さをもった接着剤層の接着剤フィルムも作製した。

#### 【0071】接着剤フィルムの粘弾性特性

実施例1～3の接着剤層をPETフィルムから剥離した後、つぎのようにして動的粘弾性率（ $\eta^*$ ）を求めた。まず、貯蔵弾性率（ $G'$ ）及び損失弾性率（ $G''$ ）を、動的粘弾性装置（レオメトリックス社製「RDAI」）を用い、6.28rad/secの角速度（ $\omega$ ）の下で、毎分5℃で温度を60℃から260℃までに上げながら測定した。得られた測定値に基づいて、動的粘弾性率（ $\eta^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2} / \omega$ ）を算出した。表3には、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃及び150℃における上記各接着剤フィルムの動的粘弾性率をそれぞれ示す。

【0072】

【表3】



	100℃	110℃	120℃	130℃	140℃	150℃
実施例 1	6600	4000	1800	1100	660	310
実施例 2	3200	1700	1000	560	340	200
実施例 3	3300	2020	900	440	240	130

【0073】その後、実施例1及び2の接着剤フィルムは、150℃に3.5時間加熱して硬化して、1mmの厚さ、10mmの巾及び50mmの長さからなる板状体に成形し、つぎのように貯蔵捻じり弾性率( $Y'$ )及び損失捻じり弾性率( $Y''$ )を測定した。

【0074】すなわち、前述の動的粘弾性装置を用い、6.28rad/secの角速度( $\omega$ )の下で、毎分5℃で温度を30℃から200℃まで上げながらそれぞれ測定した。それから、板状体のガラス転移温度を、 $Y'/Y'' (= \tan \delta)$ が最大になる温度においてそれぞれ求めた。表4には、板状体のガラス転移温度( $T_g$ )と、260℃における板状体の貯蔵ずり弾性率( $G'$ )をそれぞれ示す。

【0075】

【表4】

	$T_g(^\circ\text{C})$	$G'(\text{Pa})$ at 260℃
実施例 1	105	2.3e7
実施例 2	105	2.0e7

#### 【0076】半田耐熱試験

25 $\mu\text{m}$ の厚さをもった実施例1及び2の接着剤フィルムについて、つぎのような半田耐熱試験を行った。

【0077】まず、接着剤フィルムを間に挟んで、25 $\mu\text{m}$ の厚さをもった圧延銅箔(日本製箔社製「SPCC-SB」)と25 $\mu\text{m}$ の厚さをもったポリイミドフィルム(デュボン社製「Kapton V」)とを貼り合わせた後、接着剤フィルムを150℃で2時間熱硬化させて、試料を得た。つぎに、この試料を、30℃/60%RH(相対湿度)下で1時間放置した。

【0078】その後、銅箔を下方に向けながら、試料を260℃の溶融半田浴に浸して60秒間放置した。この

とき、試料からの気泡発生の有無を観察し、目視により気泡が認められない試料に対して合格を付与した。表5には、各試料に対する半田耐熱試験の結果を示す。

【0079】

【表5】

	半田耐熱
実施例 1	合格
実施例 2	合格

#### 【0080】接着力測定

実施例1～5の接着剤フィルムについて、接着力測定をつぎのように行った。まず、上記接着剤フィルムを、25 $\mu\text{m}$ の厚さの圧延銅箔と貼り合わせた。

【0081】それから、上記接着剤フィルムと圧延銅箔とを、120℃の温度、20kg/cm<sup>2</sup>の圧力の下で60秒間熱圧着した後、室温(30℃)で1時間以上放置した。それから、ポリイミドフィルムを毎分50mmの速度で引っ張って接着剤フィルムから剥がす180度剥離強度の測定を行なって、圧延銅箔に対する接着剤フィルムの初期接着力を求めた。

【0082】また、別の接着剤フィルムを120℃の温度、20kgf/cm<sup>2</sup>の圧力の下で60秒間熱圧着した後、150℃に2時間加熱して熱硬化させ、室温で1時間以上放置した。それから、上記と同様にして圧延銅箔に対する接着剤フィルムの熱硬化後接着力を求めた。

【0083】表6には、上記各接着剤フィルムの圧延銅箔に対する初期接着力及び熱硬化後接着力をそれぞれ示す。

【0084】

【表6】

	初期接着力(g/cm)	熱硬化後接着力(g/cm)
実施例 1	350	460
実施例 2	710	540
実施例 3	280	390
実施例 4	1230	450
実施例 5	150	850

【0085】また、実施例1～実施例3と実施例5の接着剤フィルムについては、前記銅箔の代わりに下記の銅箔に対する初期接着力及び最終接着力を、上記と同様の測定によりそれぞれ求めた。結果を表7～9に示す。

【0086】(1)9 $\mu\text{m}$ の厚さを有する圧延銅箔(福田金属箔粉工業、VP)

【0087】

【表7】

	初期接着力(g/cm)	熱硬化後接着力(g/cm)
実施例 1	230	640
実施例 2	400	640
実施例 3	300	660
実施例 5	200	670

【0088】(2) 18 $\mu$ mの厚さを有する電解銅箔  
(福田金属箔粉工業、CF-T9 BHV)

【0089】  
【表8】

	初期接着力(g/cm)	熱硬化後接着力(g/cm)
実施例 1	650	960
実施例 2	790	910
実施例 3	280	740
実施例 5	340	1260

【0090】(3) 18 $\mu$ mの厚さを有する電解銅箔  
(福田金属箔粉工業、CF-T9 HTE)

【0091】  
【表9】

	初期接着力(g/cm)	熱硬化後接着力(g/cm)
実施例 1	820	590
実施例 2	920	480
実施例 3	440	950
実施例 5	480	850

#### 【0092】溶剤エッチング試験

実施例1の接着剤フィルムに対して、溶剤エッチング試験をつぎのように行った。まず、この接着剤フィルムは、ロール温度100℃、2m/分の速度の下で、9 $\mu$ mの厚の圧延銅箔と熱プレスして銅箔付き接着剤フィルムを得た。

【0093】つぎに、この接着剤フィルムを、25 $\mu$ mの厚さをもったポリイミドフィルムと仮接着した。それから、圧延銅箔を5mmの巾をもった粘着テープで一部マスクした後、20重量%の塩化第二鉄水溶液からなる溶剤に浸して圧延銅箔をエッチングすることにより、0.5mmの巾の線を形成した。

【0094】つぎに、粘着テープを圧延銅箔から剥がし、接着剤フィルム及びポリイミドフィルムと共に、圧延銅箔を水で洗浄した。それから、メチルエチルケトン(MEK)を接着剤フィルムに約1分間吹き付けたところ、接着剤フィルムを完全に洗い流し除去することができた。それから、接着剤フィルムは、100℃で30分間の乾燥した後、150℃で2時間加熱してその硬化を行なった。

#### 【0095】二層型接着剤フィルムの作製及び評価

実施例1の接着剤フィルムを含む二層型接着剤フィルムをつぎのように作製及び評価した。

【0096】まず、表10にしたがって第二熱硬化性接着剤を調製した。つぎに、この第二熱硬化性接着剤を前

述のポリイミドフィルム上にコーティングした後乾燥して、30 $\mu$ mの厚さを有する第二熱硬化性接着剤層を形成した。この第二熱硬化樹脂層はUL (Underwriters Laboratories) 規格においてVTM1相当の難燃性を示すことが確認された。

【0097】

【表10】

YP55	60部
YD128	15部
YDB400	15部
AME-130	10部
DICY	1.5部

YDB400：臭素化エポキシ樹脂、東都化成、エポキシ当量400

AME-130：5酸化アンチモンゾル、30%

【0098】つぎに、この第二熱硬化樹脂層を、30 $\mu$ mの厚さをもった実施例1の接着剤フィルムと、120℃の温度、20kg/cm<sup>2</sup>の圧力の下で60秒間熱圧着した後、室温(30℃)で1時間以上放置した。

【0099】この二層型接着剤フィルムは、上述した180度剥離強度の測定と同様にして初期接着力及び熱硬化後接着力を求めた。初期接着力及び最終接着力はそれぞれ120gf/cm及び680gf/cmであった。

【0100】

【発明の効果】熱硬化前は仮接着性を、熱硬化後は優れた耐熱性を示す非イオン性の熱硬化性接着剤及びそれを用いた接着剤フィルムが提供された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ビルドアップ基板の構造を概略的に示す断面図である。

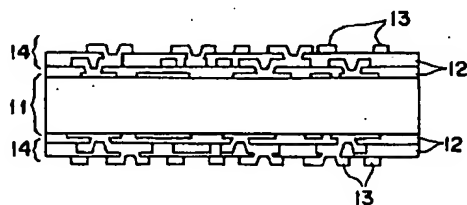
【図2】 本発明の導電層付き接着剤フィルムを概略的に示した断面図である。

【図3】 サブトラクティブ法によってビルドアップ基板を製造する工程を模式的に示す断面図である。

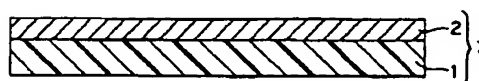
【符号の説明】

- 1…接着剤層、
- 2…導電層、
- 3…銅箔付き接着剤フィルム
- 4…ビア、
- 10…ビルドアップ基板、
- 11…ベース基板。

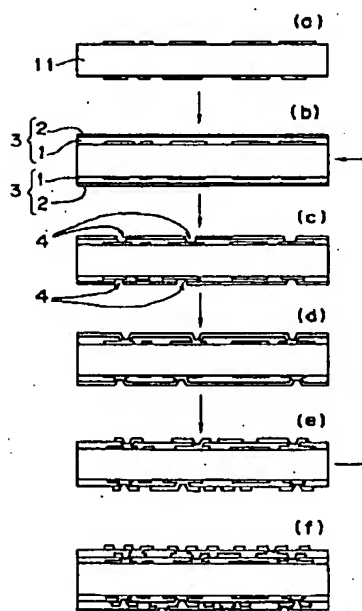
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H05K 3/46

識別記号

FI  
H05K 3/46

テコード (参考)  
B

(72) 発明者 嶋田 弘志  
神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友  
スリーエム株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA02 AA11 AA13 AB05 CA06  
CA08 CC02 CC03 FA05 FA08  
4J040 EC331 EC332 EE061 EE062  
JA09 JB02 KA16 LA01 LA06  
LA08 MA10 NA19 NA20 PA20  
5E346 AA16 CC08 CC09 CC32 DD12  
DD32 EE33 EE38 HH18